

## 明 細 書

### 接着補助剤組成物

### 技術分野

- [0001] 本発明は、フェノール性水酸基含有ポリアミドと溶媒を含有する接着補助剤組成物に関する。

### 背景技術

- [0002] 通常、ポリイミドフィルムは、金属箔（主に銅箔）と張り合わせたり、金属を蒸着、メッキ、またはスパッタしたり、あるいは金属箔にポリイミド前駆体をコーティングし、加熱等によりイミド化したりして、片面銅張積層板等を作製し、更に接着剤によるポリイミドフィルムどうしの張り合わせにより得られる両面銅張積層板等を、加工してフレキシブル印刷配線用基板のベースフィルムとして使用される。ところが、従来のポリイミドフィルムは表面の接着性に乏しいことが問題になっており、そのままでは製品の不良を生じる原因となる。このため、ポリイミドフィルムは、その表面の接着性を改善することを目的に、フィルム表面のコロナ放電処理や、プラズマ処理を施して使用されている。また、ポリイミドフィルムの表面の粗面化するため、前駆体に不活性粒子を添加したり、フィルム表面の薬液処理したりする方法等が知られている。

- [0003] 特許文献1:特開平8-143661号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0004] フィルム表面をコロナ放電処理や、プラズマ処理を施すことにより、表面に親水性を付与することもできるが、同時に表面は脆く、剥離しやすくなるため、本質的に接着力を向上させることはできない。また、フィルム表面の粗面化は、ポリイミドの場合通常その効果は小さく、フィルム作製または加工時の工程が煩雑になるばかりか、フィルムの持つ強度等の特性を低下させる要因となる。

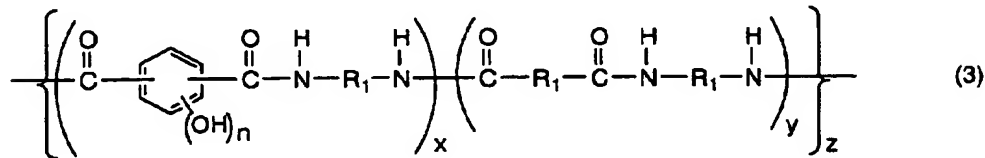
### 課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究の結果、フィルム同士の接着性や、他の接着剤、接着層への接着性に優れ、かつフィルムが本来持つ優れた機械

特性を低下させることがない接着補助剤組成物と、それを用いた接着性に優れるフィルムを製造し得る方法も見出し、本発明を完成した。すなわち本発明は、

- (1) フェノール性水酸基含有ポリアミドと溶媒を含有する接着補助剤組成物
- (2) フェノール性水酸基含有ポリアミドが下記式(3)

[0006]



- [0007] (式(3)中 $\text{R}_1$ は2価の芳香族基を表し、繰り返し単位中のそれぞれが同じでも異なっても良い。 $n$ は平均置換基数であって1〜4の正数を表す。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は平均重合度であって $x$ は1〜10、 $y$ は0〜20、 $z$ は1〜50の正数を表す。)で表される繰り返し構造を有するポリアミドである上記(1)記載の接着補助剤組成物、
- (3) ポリイミドフィルム用に調製された上記(1)または(2)記載の接着補助剤組成物
  - (4) ポリイミド前駆体の表面に上記(1)または(2)記載の接着補助剤組成物をコーティングし、加熱して得られるフィルム
  - (5) 上記(4)記載のフィルムを有する片面銅張積層板
  - (6) 上記(4)記載のフィルムを有する両面銅張積層板
  - (7) 上記(4)記載のフィルムを有するフレキシブル印刷配線用基板
  - (8) 上記(4)記載のフィルムを有する多層印刷配線用基板
- に関する。

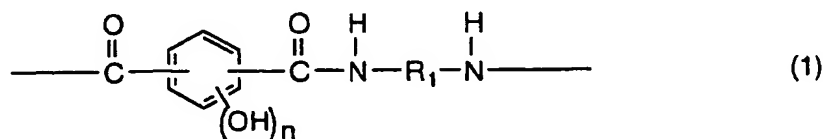
## 発明の効果

- [0008] 本発明の接着補助剤組成物は、本来接着性の乏しいポリイミドフィルム等への接着性を飛躍的に向上させ、エポキシ等との接着も容易であるため、加工性に優れる。また、被着体フィルムの持つ優れた機械特性を低下させることがないため、フレキシブル印刷基板や多層印刷配線板の製造に広く用いることが可能であり、接着剤、基板等、電気材料分野で極めて有用である。

## 発明を実施するための最良の形態

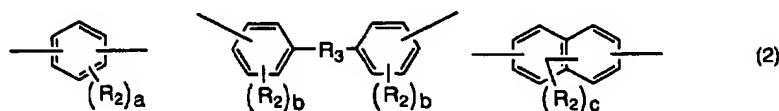
[0009] 本発明の接着補助剤組成物は、フェノール性水酸基含有ポリアミドと溶媒とを必須成分としており、フェノール性水酸基含有ポリアミドは、ポリアミドの分子構造中にフェノール性水酸基を持っていれば特に制限はないが、下記式(1)

[0010]



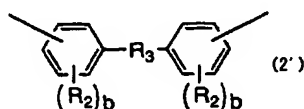
[0011] (式(1)中 $R_1$ は2価の芳香族基を表し、 $n$ は平均置換基数であって1〜4の正数を表す。)で表されるセグメントを持つ、フェノール性水酸基含有ポリアミドが好ましい。式(1)のセグメントにおける $-R_1-$ 基として、下記式(2)

[0012]



[0013] (式(2)中 $R_2$ は水素原子又はO、S、P、F、Siを含んでもよい炭素数0〜6の置換基、 $R_3$ は直接結合又はO、N、S、P、F、Siを含んでもよい炭素数0〜6で構成される結合を表し、a、b、cは平均置換基数であってa、bはそれぞれ0〜4、cは0〜6の正数を表す。)で表される芳香族残基のうち一種以上が好ましく、中でも下記式(2')で表される芳香族残基が好ましい。

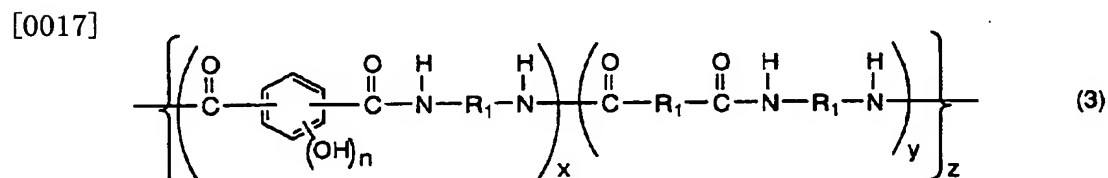
[0014]



[0015] 式(2)において、好ましい $R_2$ としては、水素原子、水酸基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の鎖状アルキル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基等が挙げられ、互いに同一でも異なっているものでもよいが、全て同一であるものが好ましい。また、式(2)において、好ましい $R_3$ としては、直接結合、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-(CH_2)_{1-6}-$ 等が挙げられる。なお、式(2')の構造を選択した場合、芳香環が

4, 4'結合でカルボン酸由来のフラグメントと結合するような構造を選択するのが好ましい。

- [0016] 本発明の接着補助剤組成物は、被接着体にポリイミドフィルムが適しており、ポリイミド前駆体で使用するのが好ましい。従って接着補助剤組成物使用後に、熱によるイミド化を可能とするため、接着補助剤組成物中のフェノール性水酸基含有ポリアミドは、高耐熱性であるものが好ましく、下記式(3)



- [0018] (式(3)中 $\text{R}_1$ は2価の芳香族基を表し、繰り返し単位中のそれぞれが同じでも異なっても良い。 $n$ は平均置換基数であって1〜4の正数を表す。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は平均重合度であって $x$ は1〜10、 $y$ は0〜20、 $z$ は1〜50の正数を表す。)で表される繰り返し構造の全芳香族ポリアミドが特に好ましい。

本発明の接着補助剤組成物のフェノール性水酸基含有ポリアミドは、通常フェノール性水酸基含有ジカルボン酸とジアミン、場合により他のジカルボン酸との縮合反応によって得られ、前記好ましい全芳香族ポリアミドは、フェノール性水酸基含有ジカルボン酸と芳香族ジアミン、場合により他の芳香族ジカルボン酸を用いて得られる。

- [0019] 使用されるフェノール性水酸基含有ジカルボン酸の具体例としては、ヒドロキシイソフタル酸、ジヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシテレフタル酸、ジヒドロキシテレフタル酸、ヒドロキシフタル酸や、ジヒドロキシフタル酸などが挙げられるが、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、4, 6-ジヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、4-ヒドロキシフタル酸が好ましく、水酸基に対しメタ位にカンボキシル基を有する化合物が好ましい。

- [0020] この際使用される芳香族ジアミンとしては、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノキシレン、ジアミノメシチレン、ジアミノデュレン、ジアミノアゾベンゼン、ジアミノナフタレン等のベンゼン又はナフタレン系ジアミン；ジアミノビフェニル、ジアミノジメチ

シビフェニル等のビフェニル系ジアミン;ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジメチルジフェニルエーテル等のフェニルエーテル系ジアミン;メチレンジアニリン、メチレンビス(メチルアニリン)、メチレンビス(ジメチルアニリン)、メチレンビス(メトキシアニリン)、メチレンビス(ジメトキシアニリン)、メチレンビス(エチルアニリン)、メチレンビス(ジエチルアニリン)、メチレンビス(エトキシアニリン)、メチレンビス(ジエトキシアニリン)、イソプロピリデンジアニリン、ヘキサフルオロイソプロピリデンジアニリン等のアニリン系ジアミン;ジアミノベンゾフェノン、ジアミノジメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系ジアミン;ジアミノアントラキノン、ジアミノジフェニルチオエーテル、ジアミノジメチルジフェニルチオエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルスルホキシドや、ジアミノフルオレンなどが挙げられ、中でもフェニルエーテル系ジアミン又はアニリン系ジアミンが好ましく、ジアミノジフェニルエーテル又はメチレンビス(ジエチルアニリン)が特に好ましい。

[0021] この際用いることのできる他の芳香族ジカルボン酸の具体例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、オキシジ安息香酸、チオジ安息香酸、ジチオジ安息香酸、カルボニルジ安息香酸、スルホニルジ安息香酸、ナフタレンジカルボン酸、メチレンジ安息香酸、イソプロピリデンジ安息香酸や、ヘキサフルオロイソプロピリデンジ安息香酸などが挙げられ、中でもイソフタル酸、テレフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、オキシジ安息香酸、ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

[0022] 本発明の接着補助剤組成物に用いる溶媒としては、前記フェノール性水酸基含有ポリアミドを溶解させるものであれば特に制限はないが、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、N, N-ジメチルイミダゾリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジンのような非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール溶媒、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の無極性溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、カプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクタム、ブチロラクタム、バレロラクタム、テトラヒドロフラン、ジグライム、ジオキサンや、トリオキサンなど、またはこれらの混合溶媒が挙げられ、中でもN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチ

ルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、エタノール、メタノール／トルエン、メタノール／メチルエチルケトンが好ましい。

[0023] 溶媒の使用量は、フェノール性水酸基含有ポリアミドが5〜50重量%、好ましくは10〜30重量%溶解した溶液が取り扱いやすい。また、フェノール性水酸基含有ポリアミドの重量平均分子量は、10,000〜1,000,000程度が好ましい。また、本発明の接着補助剤組成物は、接着性を損ねない範囲内で、種々の添加剤を加えることができ、例えば、有機又は無機顔料、染料、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、界面活性剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、充填剤、静電防止剤、消泡剤、流動調整剤、イミド化触媒、促進剤、脱水剤、遅延剤、光安定剤、光触媒、防かび剤、抗菌剤、低誘電体、導電体、磁性体や、熱分解性化合物等が挙げられる。

[0024] 本発明の接着補助剤組成物を適用するのに好ましい被接着体としては、ポリイミドフィルムが挙げられる。ポリイミドフィルムは、その構造に特に制限はないが、全芳香族ポリイミドが好ましい。ポリイミドフィルムはポリイミド前駆体の形態で使用するのが好ましい。通常ポリイミド前駆体は、窒素気流下溶媒中でテトラカルボン酸成分とジアミン成分をほぼ等モル、好適にはジアミン成分1モルに対してテトラカルボン酸成分が0.95〜1.1モルで反応させて得られる。

[0025] 使用されるテトラカルボン酸成分としてはフェノール性水酸基を有しないものであれば特に制限はなく、例えばピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸無水物、メチレンジフタル酸無水物、イソプロピリレンジフタル酸無水物、ヘキサフルオロイソプロピリレンジフタル酸無水物などが挙げられるが、中でもピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

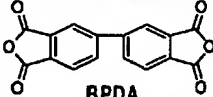
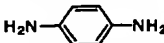
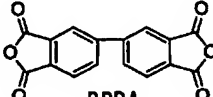
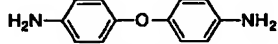
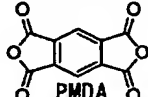

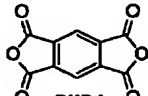
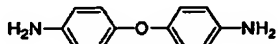
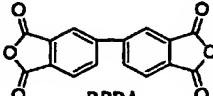
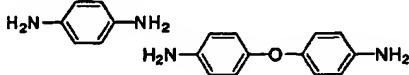
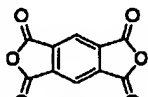
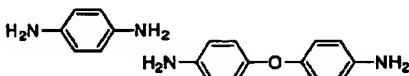
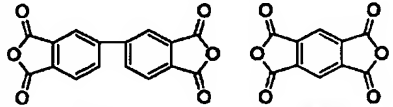

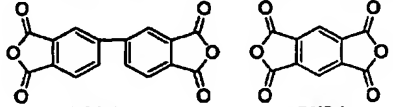
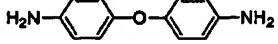
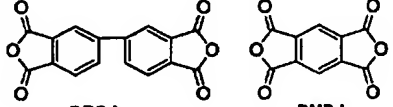
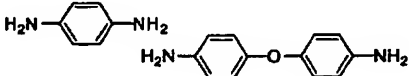
[0026] この際使用されるジアミン成分としては、フェノール性水酸基を有しないものであれば特に制限はなく、例えばフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノキシレン、ジアミノメシチレン、ジアミノデュレン、ジアミノアゾベンゼン、ジアミノナフタレン等のベンゼン又はナフタレン系ジアミン；ジアミノビフェニル、ジアミノジメトキシビフェニル等の

ビフェニル系ジアミン；ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジメチルジフェニルエーテル等のフェニルエーテル系ジアミン；メチレンジアニリン、メチレンビス(メチルアニリン)、メチレンビス(ジメチルアニリン)、メチレンビス(メトキシアニリン)、メチレンビス(ジメトキシアニリン)、メチレンビス(エチルアニリン)、メチレンビス(ジエチルアニリン)、メチレンビス(エトキシアニリン)、メチレンビス(ジエトキシアニリン)、イソプロピリデンジアニリン、ヘキサフルオロイソプロピリデンジアニリン等のアニリン系ジアミン；ジアミノベンゾフェノン、ジアミノジメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系ジアミン；ジアミノアントラキノン、ジアミノジフェニルチオエーテル、ジアミノジメチルジフェニルチオエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルスルホキシドや、ジアミノフルオレンなどが挙げられる。これらは任意の2種以上を併用することができるが、ベンゼン又はナフタレン系ジアミン、好ましくはp-フェニレンジアミンと、フェニルエーテル系ジアミン、好ましくは3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル又は4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとを併用するのが好ましい。

[0027] これらテトラカルボン酸二無水物およびジアミンはそれぞれ数種類混合して使用でき、その組み合わせと比率で、得られるポリイミドフィルムの特性を調整できる。例えば、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物100モル%と、ジアミン成分としてp-フェニレンジアミン75モル%/4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル25モル%とから得られるポリイミドフィルムは、引張弾性率4〜5GPa、線膨張係数 $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 程度、テトラカルボン酸成分として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物100モル%と、ジアミン成分としてp-フェニレンジアミン100モル%とから得られるポリイミドフィルムは、引張弾性率5GPa以上、線膨張係数 $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 程度、またテトラカルボン酸成分としてピロメリット酸二無水物100モル%と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル100モル%とから得られるポリイミドフィルムは、引張弾性率4GPa以下、線膨張係数 $2.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 程度となる。

[0028] また、上記以外のテトラカルボン酸二無水物とジアミンの好ましい組み合わせとその好ましい量比とを、上記の組み合わせと共に以下に示す。

[0029]

テトラカルボン酸成分	ジアミン成分
 BPDA 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物 100 mol%	 PDA p-フェニレンジアミン 100 mol%
 BPDA 100 mol%	 DAPE 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 100 mol%
 PMDA ピロメリット酸2無水物 100 mol%	 PDA 100 mol%
 PMDA 100 mol%	 DAPE 100 mol%
 BPDA 100 mol%	 PDA 75 mol%      DAPE 25 mol%
 PMDA 100 mol%	 PDA x mol%      DAPE 100-x mol%
 BPDA x mol%      PMDA 100-x mol%	 PDA 100 mol%
 BPDA x mol%      PMDA 100-x mol%	 DAPE 100 mol%
 BPDA x mol%      PMDA 100-x mol%	 PDA x mol%      DAPE 100-x mol%

[0030] ポリイミド前駆体の生成反応に使用される溶媒の具体例としては、N-メチル-2-ピ



ロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、N, N-ジメチルイミダゾリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジンのような非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の無極性溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、カプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジグライム、ジオキサンや、トリオキサンなど、またはこれらの混合溶媒が挙げられ、中でもN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミドおよび、N-メチル-2-ピロリドン/N, N-ジメチルアセトアミド混合溶媒が好ましい。

[0031] また、このポリイミド前駆体は溶媒中に5〜50重量%、好ましくは10〜30重量%溶解した溶液が取り扱いやすく、重量平均分子量は、10,000〜1,000,000が好ましい。このとき溶液に触媒や脱水剤を添加しておけば、後のイミド化が促進され、比較的温和な条件でポリイミドフィルムが得られる。

[0032] 本発明の接着補助剤組成物の使用方法は、前述したポリイミド前駆体溶液を所望のイミドフィルム厚になるよう基板に塗布し、50〜150℃で5〜180分間乾燥してポリイミド前駆体フィルムを作製し、その上に接着補助剤組成物を塗布し、50〜150℃で5〜180分間乾燥した後、窒素気流下200〜500℃で20〜300分間加熱しイミド化し、表面接着性のフィルムを作製するのが好ましい。また、触媒や脱水剤をポリイミド前駆体に添加した系では、更に低温または短時間でイミド化する。こうして得られた本発明のフィルムは、基板付きまたは基板から剥離して使用する。

[0033] 基板は、ガラス基板、銅箔、ステンレススチール基板、ドラムや、エンドレスベルト等、イミド化条件で耐えうるものであれば特に制限はないが、銅箔を用いることで片面銅張積層板が得られる。また、接着補助剤組成物の塗布厚は、フェノール性水酸基含有ポリアミドが1〜20  $\mu\text{m}$ 厚、好ましくは3〜10  $\mu\text{m}$ 厚となるよう塗布するのが好ましい。

[0034] 本発明のフィルムは、そのフィルム表面にフェノール性水酸基が局在しており、極性があり、反応性もある。そのため、特に種々のエポキシ化合物を含有する接着剤を有するフィルム等と極めて良く反応、結合し、接着強度に優れる。例えば、前述した片面銅張積層板のフィルム表面同士を、エポキシ化合物含有接着剤を介して接着さ

せることで、接着強度に優れた両面銅張積層板が得られる。また、銅張積層板の銅箔界面とフィルム界面には、フェノール性水酸基含有ポリアミドは存在しておらず、ポリイミドが持つ電気的特性に与える影響は極めて小さい。前述銅張積層板を更に加工した場合にも同様に、接着強度に優れたフレキシブル印刷配線用基板や多層印刷配線用基板が得られる。エポキシ化合物含有接着剤は、エポキシ化合物、その硬化剤並びに場合により溶媒やフェノール性水酸基含有ポリアミド等の柔軟性付与剤を含有し、それ単独で接着効果を有する。

### 実施例

[0035] 以下に実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0036] フィルムの特性測定方法は以下の通りである。(引張弾性率の測定)

フィルムをテンシロン試験機(東洋ボールドウィン製)を用いて、ASTM D882に準拠して測定した。(線膨張係数の測定)

フィルムをTMA-8140(理学電気製)を用いて、引張法(荷重1.0〜5.0g)にて、昇温速度5℃/分で室温〜500℃を窒素気流下で測定し、室温〜200℃での平均線膨張係数を求めた。(両面銅張積層板の剥離強度の測定)

両面銅張積層板をテンシロン試験機(東洋ボールドウィン製)を用いて、JIS C6481に準拠して測定した。

[0037] 合成例1

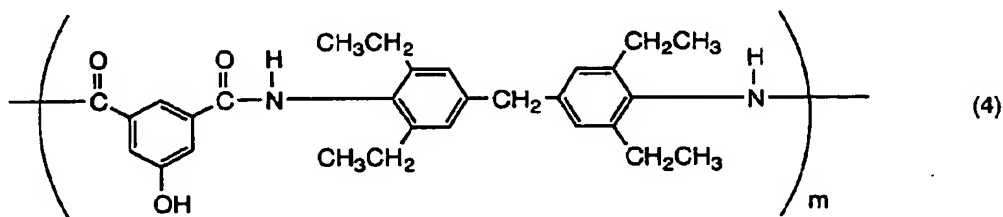
温度計、環流冷却器、滴下ロート、窒素導入装置、攪拌装置のついた500mlの反応器に、5-ヒドロキシイソフタル酸30.59g(0.168モル)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)53.20g(0.171モル)と、塩化リチウム7.35gを仕込み、乾燥窒素を流しながら、N-メチル-2-ピロリドン283.5gと、ピリジン39.20gを加え、攪拌しながら反応器内が95℃になるまで徐々に加熱し、固形分を溶解させた。その後、反応器内を攪拌し95℃に保ち、亜リン酸トリフェニル85.40gを2時間で滴下し、滴下後反応器内が120℃になるまで加熱し、さらに2時間反応させ、フェノール性水酸基含有ポリアミドを合成した。

[0038] 反応終了後、反応溶液を室温まで冷却した後、1000ml容器に移し、室温で攪拌

しながら、メタノール40gを加え、次いで25重量%水酸化ナトリウム水溶液450gを加えた後、さらに1時間攪拌し、黄色透明溶液とした。3000ml容器に蒸留水1500gを仕込み、激しく攪拌しながら前記黄色透明溶液を加え、更に18重量%塩酸420gを添加し、生成物を析出させた。

- [0039] 析出物を濾過した後、1000ml容器にメタノール560gと25重量%水酸化ナトリウム水溶液56gを仕込み、攪拌しながら、前記析出物を徐々に加え、1時間攪拌溶解し、再び黄色透明溶液とした。2000ml容器に蒸留水350g、メタノール350gと、18重量%塩酸140gを仕込み、激しく攪拌しながら前記黄色透明溶液を加え、再び生成物を析出させた。析出物を濾過した後、1000ml容器に蒸留水600gを仕込み、攪拌しながら、前記析出物を徐々に加え、1時間攪拌洗浄し、濾過した。次に、1000ml反応器に前記濾過物を仕込み、蒸留水600gを加え、攪拌しながら反応器内が95℃になるまで徐々に加熱し、95℃で2時間攪拌洗浄した。次いで室温まで冷却した後濾過し、濾過物を乾燥させて下記式(4)

[0040]



- [0041] (式(4)中mは平均重合度であり、重量平均分子量は32,000である。)で表されるフェノール性水酸基含有ポリアミドを74.0g得た(収率95.0%)。このフェノール性水酸基含有ポリアミド樹脂粉末0.100gをN,N-ジメチルアセトアミド20.0mlに溶解させ、30℃で測定した対数粘度は、0.32dl/gであった。

[0042] 合成例2

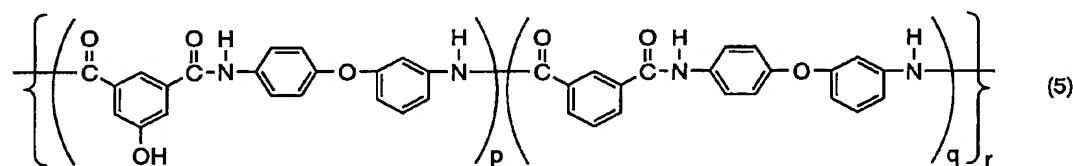
温度計、環流冷却器、滴下ロート、窒素導入装置、攪拌装置のついた500mlの反応器に、5-ヒドロキシイソフタル酸15.30g(0.084モル)、イソフタル酸13.95g(0.084モル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル34.24g(0.171モル)と、塩化リチウム5.57gを仕込み、乾燥窒素を流しながら、N-メチル-2-ピロリドン214.8gと、ピリジン39.20gを加え、攪拌しながら反応器内が95℃になるまで徐々に加熱し、固

形分を溶解させた。その後、反応器内を攪拌し95℃に保ち、亜リン酸トリフェニル85.40gを2時間で滴下し、滴下後反応器内を95℃に保ち、さらに2時間反応させ、フェノール性水酸基含有ポリアミドを合成した。

[0043] 反応終了後、反応溶液を室温まで冷却した後、1000ml容器に移し、室温で攪拌しながら、メタノール50gを加え、次いで25重量%水酸化ナトリウム水溶液200gを加えた後、さらに1時間攪拌し、暗褐色溶液とした。3000ml容器に蒸留水1500gを仕込み、激しく攪拌しながら前記暗褐色溶液を加え、更に18重量%塩酸200gを添加し、生成物を析出させた。

[0044] 析出物を濾過した後、1000ml容器にメタノール560gと25重量%水酸化ナトリウム水溶液30gを仕込み、攪拌しながら、前記析出物を徐々に加え、1時間攪拌溶解し、再び暗褐色溶液とした。2000ml容器に蒸留水350g、メタノール350gと、18重量%塩酸75gを仕込み、激しく攪拌しながら前記暗褐色溶液を加え、再び生成物を析出させた。析出物を濾過した後、1000ml容器に蒸留水600gを仕込み、攪拌しながら、前記析出物を徐々に加え、1時間攪拌洗浄し、濾過した。次に、1000ml反応器に前記濾過物を仕込み、蒸留水600gを加え、攪拌しながら反応器内が95℃になるまで徐々に加熱し、95℃で2時間攪拌洗浄した。次いで室温まで冷却した後濾過し、濾過物を乾燥させて下記式(5)

[0045]

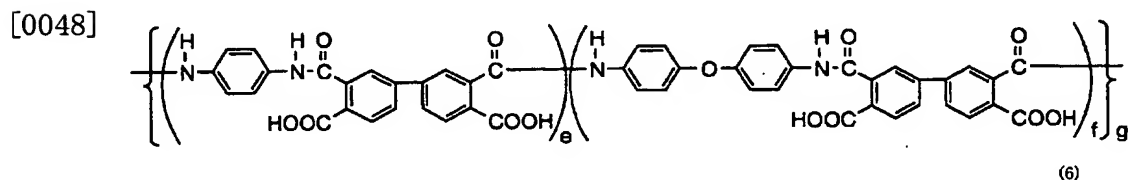


[0046] (式(5)中p、q、rは平均重合度であり、p=q、重量平均分子量は32,000である。)で表されるフェノール性水酸基含有ポリアミドを61.6g得た(収率97.0%)。このフェノール性水酸基含有ポリアミド樹脂粉末0.100gをN,N-ジメチルアセトアミド20.0mlに溶解させ、30℃で測定した対数粘度は、0.45dl/gであった。

[0047] 合成例3

温度計、環流冷却器、粉体導入口、窒素導入装置、攪拌装置のついた500mlの反応器に、p-フェニレンジアミン13.04g(0.121モル)と4,4'-ジアミノジフェニル

エーテル4.320g(0.022モル)を仕込み、乾燥窒素を流しながら、N-メチル-2-ピロリドン420.0gを加え、室温で攪拌しながら固形分を溶解させた。その後、反応器内を攪拌し45℃以下に保ち、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸42.72g(0.145モル)を粉体導入口より約2時間で添加し、添加後反応器内を35℃以下に保ち、さらに16時間反応させた。反応終了後、孔径3 $\mu$ mのテフロン(登録商標)フィルターを用い加圧濾過し、下記式(6)



[0049] (式(6)中e、f、gはそれぞれ平均重合度で、e:f=75:25、重量平均分子量は83,000である。)で表されるポリイミド前駆体がN-メチル-2-ピロリドンに12.5重量%溶解した溶液を463g得た(収率95.9%)。このポリイミド前駆体溶液1.00mlを、E型回転粘度計を用い25℃で測定した回転粘度は、1,170mPa・sであった。

#### [0050] 実施例1

合成例1で得られた式(4)で表されるフェノール性水酸基含有ポリアミド40gをN-メチル-2-ピロリドン160gに溶解させ、本発明の接着補助剤組成物を得た。

#### [0051] 実施例2

合成例2で得られた式(5)で表されるフェノール性水酸基含有ポリアミド40gをN-メチル-2-ピロリドン160gに溶解させ、本発明の接着補助剤組成物を得た。

#### [0052] 実施例3

合成例3で得られた式(6)で表されるポリイミド前駆体溶液を、オートマチックアプリケーションター(安田精機製作所製)を用い18 $\mu$ m厚の電解銅箔(株式会社ジャパンエナジー製)上に150 $\mu$ m厚で塗布した後、130℃×10分乾燥した。そのポリイミド前駆体上に、実施例1で得られた接着補助剤組成物を30 $\mu$ m厚で塗布した後、130℃×10分乾燥した。その後、窒素気流下、130℃から350℃まで2時間かけて昇温し、更に350℃×2時間の加熱処理でイミド化し、本発明の表面接着性片面銅張積層板を得た。銅箔をエッチングしたフィルムは21 $\mu$ m厚、引張弾性率5.3GPa、線膨張係

数23であった。

[0053] 実施例4

合成例3で得られた式(6)で表されるポリイミド前駆体溶液を、オートマチックアプリケーションター(安田精機製作所製)を用い18  $\mu$ m厚の電解銅箔(株式会社ジャパンエナジー製)上に150  $\mu$ m厚で塗布した後、130°C×10分乾燥した。そのポリイミド前駆体上に、実施例2で得られた接着補助剤組成物を30  $\mu$ m厚で塗布した後、130°C×10分乾燥した。その後、窒素気流下、130°Cから350°Cまで2時間かけて昇温し、更に350°C×2時間の加熱処理でイミド化し、本発明の表面接着性片面銅張積層板を得た。銅箔をエッチングしたフィルムは22  $\mu$ m厚、引張弾性率5.1GPa、線膨張係数25であった。

[0054] 実施例5

実施例3で得られた片面銅張積層板の樹脂面どうしを、EPPN-501H(トリフェニルメタン骨格含有ノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬株式会社製、エポキシ当量167g/eq)50重量部、RE-310S(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、日本化薬株式会社製、エポキシ当量182g/eq)50重量部、カヤハードTPM(トリフェニルメタン骨格を有するノボラック樹脂、日本化薬株式会社製、水酸基当量97g/eq)54.5重量部、カヤフレックス(フェノール性水酸基含有芳香族ポリアミド-ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)ブロック共重合体、日本化薬株式会社製)70重量部、DHT-4A(協和化学工業株式会社製、ハイドロタルサイト系イオン捕捉剤、 $\text{Mg}_{4.3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.6}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ )5重量部、IXE-100(東亜合成株式会社製、リン酸ジルコニウム系イオン捕捉剤)2重量部と、CS-3N-A(宇部マテリアルズ株式会社製、高純度炭酸カルシウム、純度99.9%以上)50重量部とからなるエポキシ系接着剤で張り合わせた後、170°C、5MPaで60分間加熱圧着し、本発明の両面銅張積層板を得た。

[0055] 実施例6

実施例4で得られた片面銅張積層板の樹脂面どうしを、NC-3000(ビスフェニル骨格含有エポキシ樹脂、日本化薬株式会社製、エポキシ当量275g/eq)100重量部、カヤハードTPM(トリフェニルメタン骨格を有するノボラック樹脂、日本化薬株式会社製、水酸基当量97g/eq)35.3重量部、カヤフレックス(フェノール性水酸基含有

芳香族ポリアミドーポリ(ブタジエンーアクリロニトリル)ブロック共重合体、日本化薬株式会社製)70重量部、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(TPP)2重量部とからなるエポキシ系接着剤で張り合わせた後、170℃、5MPaで60分間加熱圧着し、本発明の両面銅張積層板を得た。

[0056] 比較例1

ポリイミド前駆体上に、本発明の接着補助剤組成物を塗布しない以外は実施例2と同様にして片面銅張積層板(フィルム厚18 $\mu$ m、引張弾性率5.7GPa、線膨張係数21)を得、実施例3と同様にしてエポキシ系接着剤により両面銅張積層板を得た。

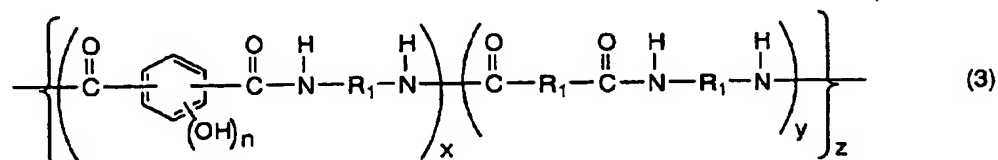
[0057] 実施例5、6、比較例1の両面銅張積層板の剥離強度について結果を表に示した。

[0058] 表1

	実施例5	実施例6	比較例1
剥離強度	9.5N/cm	10.8N/cm	6.3N/cm
剥離界面	銅箔／フィルム	銅箔／フィルム	エポキシ系接着層／フィルム

## 請求の範囲

- [1] フェノール性水酸基含有ポリアミドと溶媒を含有する接着補助剤組成物。
- [2] フェノール性水酸基含有ポリアミドが下記式(3)



(式(3)中 $\text{R}_1$ は2価の芳香族基を表し、繰返し単位中のそれぞれが同じでも異なっても良い。 $n$ は平均置換基数であって1〜4の正数を表す。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は平均重合度であって $x$ は1〜10、 $y$ は0〜20、 $z$ は1〜50の正数を表す。)で表される繰返し構造を有するポリアミドである請求項1記載の接着補助剤組成物。

- [3] ポリイミドフィルム用に調製された請求項1または2記載の接着補助剤組成物。
- [4] ポリイミド前駆体の表面に請求項1または2記載の接着補助剤組成物を塗布し、加熱して得られるフィルム。
- [5] 請求項4記載のフィルムを有する片面銅張積層板。
- [6] 請求項4記載のフィルムを有する両面銅張積層板。
- [7] 請求項4記載のフィルムを有するフレキシブル印刷配線用基板。
- [8] 請求項4記載のフィルムを有する多層印刷配線用基板。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006259

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09J177/00, C09J7/02, H05K3/38, H05K3/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09J177/00, C09J7/02, H05K3/38, H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-80344 A (Kabushiki Kaisha Tomoekawa Seisakusho), 21 March, 2000 (21.03.00), Claims; Par. No. [0027] (Family: none)	1-8
X Y	JP 11-195326 A (Kabushiki Kaisha Tomoekawa Seisakusho), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims; Par. Nos. [0001], [0021] (Family: none)	1, 2, 5-8 3, 4
X	JP 11-106712 A (Kabushiki Kaisha Tomoekawa Seisakusho), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims; Par. Nos. [0001], [0023] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 June, 2004 (02.06.04)

Date of mailing of the international search report  
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/006259

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-297151 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09J177/00, C09J 7/02, H05K 3/38, H05K 3/46

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09J177/00, C09J 7/02, H05K 3/38, H05K 3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-80344 A (株式会社巴川製紙所) 2000.03.21, 特許請求の範囲, 【0027】 (ファミリーなし)	1-8
X Y	JP 11-195326 A (株式会社巴川製紙所) 1999.07.21, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0021】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-8 3, 4
X	JP 11-106712 A (株式会社巴川製紙所) 1999.04.20, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0023】	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.2004

国際調査報告の発送日

22.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリーなし)  JP 2000-297151 A (日本化薬株式会社) 200 0.10.24, 特許請求の範囲	1-8